

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204725

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl.⁶
D 0 1 F 8/06
1/06
D 0 6 P 3/79

識別記号

F I
D 0 1 F 8/06
1/06
D 0 6 P 3/79

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-3580

(22)出願日 平成9年(1997)1月13日

(71)出願人 000234122
萩原工業株式会社
岡山県倉敷市水島中通1丁目4番地
(72)発明者 矢吹 増男
岡山県岡山市津寺1277-2
(72)発明者 浅部 仁志
岡山県倉敷市高須賀100-2
(72)発明者 井上 智季
岡山県玉野市御崎2-25-23
(72)発明者 川野 正樹
岡山県総社市井尻野1684-8

(54)【発明の名称】 可逆熱変色性ポリオレフィン繊維

(57)【要約】

【課題】 可逆熱変色性組成物がブリードして変色性機能が経時に低下することなく、かつ芯鞘層間の剥離がない機械的物性の優れた可逆熱変色性の繊維を提供する。

【解決手段】 電子供与性呈色有機化合物、発色剤、消色剤の3成分を含有するポリオレフィン系樹脂を芯層とし、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン、アイソタクティックベンタド分率が0.95以上であるアイソタクチックポリプロピレンから選択された少なくとも1種の高結晶性ポリオレフィンを鞘層として構成される可逆熱変色性ポリオレフィン繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性呈色有機化合物、発色剤、消色剤の3成分からなる可逆熱変色性組成物を0.1～40重量%含有するポリオレフィン系樹脂を芯層とし、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン、アイソタクティックペントラッド分率が0.95以上であるアイソタクチックポリプロピレンから選択された少なくとも1種の高結晶性ポリオレフィンを鞘層とする芯鞘型複合フィラメントである可逆熱変色性ポリオレフィン繊維。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化に反応して可逆的に色彩が変化する機能を有する可逆熱変色性ポリオレフィン繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子供与性呈色有機化合物、発色剤、消色剤からなる可逆性熱変色組成物は知られており、これを適用された繊維製品は衣料、装飾品、玩具、インテリア用品などに広く使用されている。このような試みとして、例えば、実開昭59-83932号公報には、可逆性熱変色組成物をポリオレフィン系樹脂に配合し、-10°Cから+80°Cの温度範囲で可逆的に有色、無色に熱変色性を与えるか、または顔料を配合し有色、有色に熱変色性を与えるかなどの手段が開示されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂に可逆性熱変色組成物を配合したものは、可逆性熱変色組成物中の低分子量成分がブリードすることにより経時的にその変色性機能が低下するという不都合が生じた。こうした問題を解決するとともに、表面が平滑で光沢の高い感温変色性繊維を得るために、実登録2504032号公報には、可逆性熱変色組成物を含有するポリオレフィン系樹脂を芯成分とし、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン-6、ナイロン-66から選ばれた熱可塑性樹脂を鞘成分とする芯鞘型複合繊維が開示されている。この構成からなる芯鞘型複合繊維は可逆性熱変色性組成物のブリードという問題は解決できるけれども、芯層と鞘層の接着性が十分でなく芯層と鞘層が剥離を生じて繊維強度が大幅に低下するという問題があった。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を技術的に解決するために鋭意検討の結果、可逆熱変色性組成物がブリードして変色性機能が経時的に低下することなく、また繊維として成形性に優れ、かつ芯鞘層間の剥離がなく機械的物性に優れた可逆熱変色性ポリオレフィン繊維を見い出すに至り本発明を完成させた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、電子供与性呈色有機化合物、発色剤、消色剤の3成分からなる可逆熱

変色性組成物を0.1～40重量%含有するポリオレフィン系樹脂を芯層とし、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン、アイソタクティックペントラッド分率が0.95以上であるアイソタクチックポリプロピレンから選択された少なくとも1種の高結晶性ポリオレフィンを鞘層とする芯鞘型複合フィラメントである可逆熱変色性ポリオレフィン繊維を要旨とする。

【0005】即ち、本発明においては、芯鞘型複合フィラメントを基本的な繊維形状とし、その芯層は発色機能を高めるために可逆熱変色性組成物を直接にポリオレフィン系樹脂に配合するものとし、それに対して鞘層には、芯層成分に含まれる可逆熱変色性組成物がポリオレフィン系樹脂の系外にブリードアウトしないように芯層を被覆し、かつ芯鞘層間の接着強力を高める目的で高結晶ポリオレフィンを用いて構成される可逆熱変色性ポリオレフィン繊維である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、芯鞘型繊維を構成する芯層にはポリオレフィン系樹脂が用いられ、後述する可逆熱変色性組成物を直接に配合される樹脂として特に限定されるものではなく、具体的にはポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等の単独重合体、あるいはプロピレン-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等の共重合体などが挙げられる。

【0007】この芯層のポリオレフィン系樹脂には、可逆熱変色性組成物を配合するものであり、可逆熱変色性組成物とは、電子供与性呈色有機化合物、発色剤、消色剤の3成分の存在のもとに効力を発揮するものである。即ち、電子供与性呈色有機化合物から電子受容体である発色剤に電子が授受されて発色し、所定温度以上になると発色剤と消色剤との親和性が増加して、電子供与性呈色有機化合物からの電子の授受を減少させ、発色を阻止するものである。

【0008】電子供与性呈色有機化合物としては、3,3'-ジメトキシフルオラン、3,3'-ジブトキシフルオラン、3-クロル-6-フェニルアミノフルオランなどのフルオラン誘導体、3,3'-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3,3'-(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドなどのインドリルフタリド類、クリスタルバイオレットラクトンなどのトリフェニルメタン系化合物などの単独または2種以上の混合物が用いられる。

【0009】発色剤としては、ビスフェノールA、フェニルフェノールなどのフェノール類、タル酸、トリメリット酸などのカルボン酸、ビスベンゾトリアゾール-5-メタンなどのトリアゾール類等の電子受容性物質が挙げられ、これらの単独または2種以上の混合物が用い

られる。

【0010】消色剤としては、オクチルアルコール、ノニルアルコールなどのアルコール類、カブリル酸デシル、ラウリン酸ラウリルなどのエステル類、安息香酸アミド、サルチル酸アミドなどのアミド類等が挙げられる。

【0011】これらからなる可逆熱変色性組成物のポリオレフィン系樹脂への配合量は、充分な機能を発揮できる範囲として0.1~40重量%、好ましくは0.5~20重量%である。

【0012】次に、こうした構成の芯層は高結晶ポリオレフィンからなる鞘層で被覆されるもので、この高結晶ポリオレフィンとは、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン、アイソタクチックベンタッド分率が0.95以上であるアイソタクチックポリプロピレンから選択された少なくとも1種を用いて構成される。

【0013】ここで、高結晶ポリオレフィンのうち、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体は以下の物性(a)~(d)を示すことが肝要である。

(a) メルトフローレート(MFR)は0.1~30g/10min.、好ましくは1~10g/10min.である。

(b) 密度は0.87~0.93g/cm³である。

(c) DSCによる最大ピーク温度(Tm)が70~125°Cである。

(d) 分子量分布(Mw/Mn)が1.8~3.0である。

【0014】上記エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法は、メタロセン触媒として、例えば、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド(Cp₂ZrCl₂)に代表されるメタロセン化合物と、メチルアルミニオキサン(MAO)などを助触媒として構成される触媒を用いて製造することができる。

【0015】エチレンと共に重合される α -オレフィンとしては、炭素数3以上の α -オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。これらのうち、1種または2種以上の α -オレフィンを5~50重量%、好ましくは10~30重量%をエチレンと共に重合させるとよい。

【0016】また、高結晶ポリオレフィンのうち高密度ポリエチレンは、公知のチーグラー触媒等を用いて製造される密度が0.94~0.98g/cm³のエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体およびそれらの混合物である。

【0017】また、高結晶ポリオレフィンのうちアイソタクチックポリプロピレンは、アイソタクチックベンタッド分率が0.95以上であるもので、これは重合体

中のプロピレンモノマー単位が5個連続してアイソタクチック結合したプロピレンモノマー単位の分率を意味し、核磁気共鳴法(¹³C-NMR)により測定されるものである。

【0018】このアイソタクチックポリプロピレンは、従来のチーグラー型不均一系触媒およびメタロセン触媒を用いて製造でき、プロピレン単独重合体あるいはプロピレン-エチレン共重合体が含まれる。プロピレン-エチレン共重合体のエチレン含有量は0~20重量%が好ましい。上記アイソタクチックポリプロピレンのメルトフローレート(MFR)は0.1~30g/10min.、好ましくは1~10g/10min.である。

【0019】本発明の可逆熱変色性ポリオレフィン繊維は、これらの樹脂材料から構成されるもので、芯鞘型の複合フィラメントとしてその紡糸方法は公知の技術が採用される。また、芯鞘型とする形状には、基本的な同心円型フィラメントの他に、偏芯型フィラメント、多芯型フィラメント、偏平フィラメントなども含まれるものであり、いずれも芯層/鞘層の構成比率は30/70~70/30(重量比)としたものが好ましい。

【0020】尚、本発明の可逆熱変色性ポリオレフィン繊維に用いるポリオレフィン系樹脂などの樹脂材料には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料、無機充填剤、有機充填剤、架橋剤、発泡剤、核剤等の通常ポリオレフィンに使用される添加剤を配合してもよい。また、蛍光増白剤、金属石けん、界面活性剤、撥水剤、防錆剤、防虫剤等通常繊維に使用される添加剤を配合してもよい。さらに、加工性等を損なわない範囲で他種ポリマーを添加してもよい。

【0021】

【実施例】

実施例1

エチレン-酢酸ビニル共重合体(MFR=2.0g/10min.、VA含有量=3重量%)に対して、クリスタルバイオレットラクトン0.5重量%、ビスフェノールA2.5重量%、ステアリン酸アミド5重量%を配合し、押出機で溶融混合して芯層として供給し、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン-1-ブテン共重合体(MFR=2.0g/10min.、密度=0.924g/cm³、Tm=110°C、Mw/Mn=2.2)を押出機で溶融して鞘層として供給し、同心円型の多層ノズルから押し出し、加熱延伸処理を施して芯層/鞘層が50/50(重量比)の複合フィラメントを成形した。この複合フィラメントは紡糸段階で層間の剥離は認められず安定的に連続生産が行われ、得られた繊維の機能としては40°C以下では紫色を発色し、40°C以上では消色して無色となり、この変化は1000回以上繰り返すことができるものであった。また、6ヶ月後においても初期の機能は維持できており、変色性能の低下は見られなか

った。

【0022】実施例2

鞘層として高密度ポリエチレン ($MFR = 1.0 \text{ g}/10\text{ min.}$ 、密度 = $0.960 \text{ g}/\text{cm}^3$) を用いた他は実施例1と同様に行った。結果は実施例1と同様であった。

【0023】実施例3

芯層としてプロピレン-エチレン共重合体 ($MFR = 4.0 \text{ g}/10\text{ min.}$ 、エチレン含有量 = 6重量%) を用い、鞘層としてアイソタクチックポリプロピレン (アイソタクチックペントッド分率 = 0.97) を用いた他は実施例1と同様に行った。結果は実施例1と同様であった。

【0024】比較例1

鞘層として低密度ポリエチレン ($MFR = 0.924 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、密度 = $0.924 \text{ g}/\text{cm}^3$) を用いた他は実

施例1と同様に行った。この複合フィラメントは6ヶ月後には発色性能が大幅に低下するとともに、消色時に残色が生じた。

【0025】比較例2

鞘層としてポリプロピレン (アイソタクチックペントッド分率 0.94) を用いた他は実施例3と同様に行った。この複合フィラメントは6ヶ月後には発色性能が大幅に低下するとともに、消色時に残色が生じた。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は可逆性熱変色組成物を含有するポリオレフィン系樹脂を芯層とし、高結晶性ポリオレフィンを鞘層とした芯鞘型複合フィラメントであって、変色性能が経時的に低下することなく、かつ、芯鞘層間の剥離のない機械的強度の優れた可逆熱変色性ポリオレフィン繊維を得ることができるるのである。